

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-049600

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/22
H01B 3/00
H01B 3/12
H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792

(21)Application number : 10-120924

(71)Applicant : SHARP CORP
VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES
INC

(22)Date of filing : 30.04.1998

(72)Inventor : DESU SESHU B
JOSHI POORAN C
ZHANG XUBAI
RYU SANG O

(30)Priority

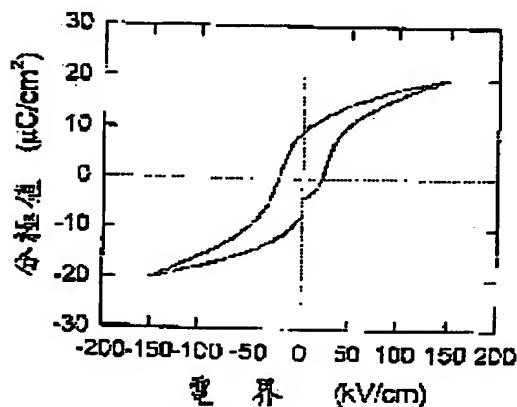
Priority number : 97 852253 Priority date : 06.05.1997 Priority country : US

(54) FORMATION OF LAYER PEROVSKITE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the formation of the thin film having high remnant polarization and a which Curie temp. with a low treatment temp.

SOLUTION: This formation comprises: a stage for preparing a first solution by dissolving bismuth 2-ethylhexanoate into a first solvent; a stage for preparing a second solution by dissolving strontium acetate into a second solvent; a stage for preparing a third solution by dissolving tantalum ethoxide into a third solvent; a stage for preparing a homogenous solution by mixing all the first to third solutions prepared in the above respective stages together; and a stage for forming a film on a substrate by depositing the homogenous solution on the substrate, wherein all the stages for preparing the above solutions are performed at the outside room temp.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49600

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 3 0 B 29/22		C 3 0 B 29/22	D
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	H
3/12	3 1 2	3/12	3 1 2
H 0 1 L 27/10	4 5 1	H 0 1 L 27/10	4 5 1
27/108			6 5 1
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-120924

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月30日

(31) 優先権主張番号 08/852, 253

(32) 優先日 1997年5月6日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71) 出願人 591188262

バージニア テック インテレクチュアル

プロパティーズ インコーポレイテッド

アメリカ合衆国 バージニア州 24060

ブラックスバーグ クラフト ドライブ

1900 スイート 107

(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

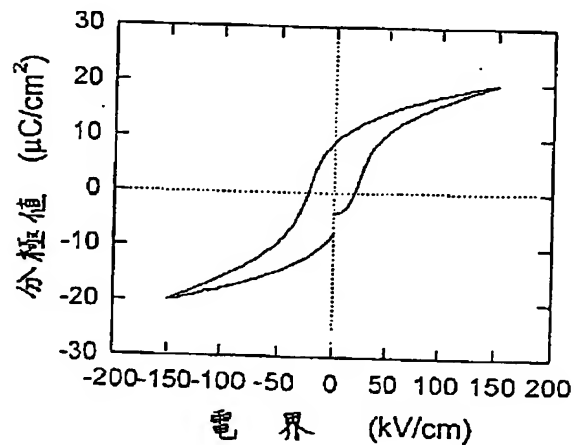
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状ペロブスカイト膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低い処理温度と高い残留分極と高いキュリー温度を有する薄膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 層状ペロブスカイト膜の形成方法は、2-エチルヘキサン酸ビスマススを第1の溶媒に溶解させて第1の溶液を調製する工程と、酢酸ストロンチウムを第2の溶媒に溶解させて第2の溶液を調製する工程と、タンタルエトキシドを第3の溶媒に溶解させて第3の溶液を調製する工程と、各工程で調製された溶液を混合させて1つの均質な溶液を調製する工程と、該均質な溶液を基板上に堆積して、該基板上に膜を形成する工程とを包含している。溶液を調製する全工程は外界室温で行われる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 2-エチルヘキサン酸ビスマス第1の溶媒に溶解させて第1の溶液を調製する工程と、
b) 酢酸ストロンチウムを第2の溶媒に溶解させて第2の溶液を調製する工程と、
c) タンタルエトキシドを第3の溶媒に溶解させて第3の溶液を調製する工程と、
d) 該a)から該c)の各工程で調製された溶液を混合させて1つの均質な溶液を調製する工程と、
e) 該均質な溶液を基板上に堆積して、該基板上に膜を形成する工程と、を包含しており、該a)から該d)までの工程が外界室温で行われる、層状ペロブスカイト膜の形成方法。

【請求項2】 600℃から750℃の間の温度で、前記基板と前記膜とをアニーリングする工程をさらに包含する、請求項1に記載の形成方法。

【請求項3】 前記第1の溶媒が2-エチルヘキサン酸であり、前記第2の溶媒が酢酸であり、前記第3の溶媒が2-メトキシエタノールである、請求項1に記載の形成方法。

【請求項4】 約30%の過剰ビスマスを加える工程をさらに包含する、請求項3に記載の形成方法。

【請求項5】 上部電極と下部電極とを形成する工程であって、該2つの電極が前記膜を挟み込むことによりキャパシタ構造を形成する工程をさらに包含する、請求項1に記載の形成方法。

【請求項6】 a) 2-エチルヘキサン酸ビスマスを第1の溶媒に溶解させて第1の溶液を調製する工程と、
b) 酢酸ストロンチウムを第2の溶媒に溶解させて第2の溶液を調製する工程と、
c) チタン酸イソプロピルとタンタルエトキシドとを第3の溶媒に溶解させて第3の溶液を調製する工程と、
d) 該a)から該c)の各工程で調製された溶液を混合させて1つの均質な溶液を調製する工程と、
e) 該均質な溶液を基板上に堆積して、該基板上に(1-x)SrBi₂Ta₂O₆-xBi₂TiTaO₆膜を形成する工程と、を包含しており、該a)から該d)までの工程が外界室温で行われる、層状ペロブスカイト膜の形成方法。

【請求項7】 600℃から750℃の間の温度で、前記基板と前記膜とをアニーリングする工程をさらに包含する、請求項6に記載の形成方法。

【請求項8】 前記第1の溶媒が2-エチルヘキサン酸であり、前記第2の溶媒が酢酸であり、前記第3の溶媒が2-メトキシエタノールである、請求項6に記載の形成方法。

【請求項9】 上部電極と下部電極とを形成する工程であって、該2つの電極が前記膜を挟み込むことによりキャパシタ構造を形成する工程をさらに包含する、請求項6に記載の形成方法。

【請求項10】 a) 2-エチルヘキサン酸ビスマスを

第1の溶媒に溶解させて第1の溶液を調製する工程と、
b) 酢酸ストロンチウムを第2の溶媒に溶解させて第2の溶液を調製する工程と、

c) チタン酸イソプロピルとタンタルエトキシドとニオブウムエトキシドとを第3の溶媒に溶解させて第3の溶液を調製する工程と、

d) 該a)から該c)の各工程で調製された溶液を混合させて1つの均質な溶液を調製する工程と、

e) 該均質な溶液を基板上に堆積して、該基板上に(1-x)SrBi₂Ta₂O₆-xBi₂TiNbO₆膜を形成する工程と、を包含しており、該a)から該d)までの工程が外界室温で行われる、層状ペロブスカイト膜の形成方法。

【請求項11】 600℃から750℃の間のある温度で、前記基板と前記膜とをアニーリングする工程をさらに包含する、請求項10に記載の形成方法。

【請求項12】 前記第1の溶媒が2-エチルヘキサン酸であり、前記第2の溶媒が酢酸であり、前記第3の溶媒が2-メトキシエタノールである、請求項10に記載の形成方法。

【請求項13】 上部電極と下部電極とを形成する工程であって、該2つの電極が前記膜を挟み込むことによりキャパシタ構造を形成する工程をさらに包含する、請求項10に記載の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広義には、不揮発性ランダムアクセスメモリと集積電子素子における、特に、例えば(1-x)SrBi₂Ta₂O₆-xBi₂Ti(Ta_{1-x}Nb_x)O₆のような層状ペロブスカイト材料の固溶体の利用法に関し、室温条件下で調製された化学前駆溶液を用いて、これらの材料からなる膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】強誘電性薄膜は、不揮発性ランダムアクセスメモリ(NVRAM)デバイス及びダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)デバイスに適用され得るため、かなり注目されている(J.F.Scott et al., "Ferroelectric Memories", Science, 1989参照)。強誘電性材料の基本特性は、電界がゼロの場合でも2つの安定な残留分極(±P_r)値を保持できる、すなわち不揮発性であることと、電界を印加することによって、一方の安定な分極状態からもう一方の分極状態への分極反転が行われることである。この特性のために強誘電性材料はメモリデバイスへの適用に適している。メモリに適用するための強誘電性薄膜の所望の性質は、分極値が高いこと、飽和分極(P_s)と残留分極(P_r)との差が小さいこと、抗電界(E_c)が小さいこと、及び最も重要なのは、多数回の反転の繰り返しに耐え得る高い耐久性である。加えて、有用であるためには、メモリアレイに用いられる強誘電性材料は、高い保持率とインプリント特性を有していなければならない。この膜は、集積回路(1

C)の表面全体にわたって、非常に均一な組成と厚さを有していなければならない。それによって、各メモリセルに関連するキャパシタンスが同等になる。また、強誘電性薄膜の形成に必要なプロセスにおいて、薄膜の下に設置されている回路に有害な影響があってはならない。

【0003】多数の材料が強誘電性を示すが、2つの材料系、すなわちペロブスカイト（例えば $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ）と層状ペロブスカイト（例えば $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ と $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ）とは、メモリへの適用のための研究が広く行われてきた。メモリに適用する際に重要なパラメータは、分極の反転、疲労、分極の残留、インプリント及び漏れ電流特性である。

【0004】商業的に実施し得る、PZTをベースとする不揮発性FRAMの技術の実現は、PZT強誘電性キャパシタの信頼性の問題、あるいは強誘電性キャパシタ層の成長と処理に関連した課題のうちの1つ、またはそれらの課題の組み合わせによって、妨げられてきた。Ptのような金属電極上に成長したPZT膜は、高い疲労、すなわちスイッチングサイクルに伴う分極の低下を示す。分極疲労に関する課題は、実用上の目的のために、金属Pt電極の代わりに、例えば RuO_2 のような金属酸化物電極か、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ のような任意のペロブスカイト金属酸化物電極か、あるいはハイブリッド金属酸化物電極を用いることによってのみ、解決することができる。鉛ベースの強誘電性材料について広く研究されてきたが、疲労、環境上の安全及び健康上の不安における問題点があるため、最近になって、層状ペロブスカイト系に属する $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ （SBT）に対する関心が高まってきた。層状ペロブスカイト材料は疲労、保持及び電気的特性に優れているため、魅力的である。SBTは、その低い漏れ電流、良好な疲労特性及び保持特性のため、メモリへの適用に有望な材料である。SBT材料を用いる際に、主に制限されることは、高密度CMOSデバイスに直接集積することを非常に困難にしている、高い処理温度（800-850°C）、比較的低い残留分極Pr及び低いキュリー温度が求められることである。PZTおよびSBTベースのキャパシタを比較（利点と欠点）して、主な点を以下に示す。

【0005】PZTベースのキャパシタは、これまでに開発された多結晶SBTベースのキャパシタ（ $\sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）より大きな分極（40-50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を持つ。

【0006】純粋なペロブスカイト構造と良好な電気的性質を持つPZT層は、一般的に、特定の膜堆積技術に依存するSBT層の形成温度（750-850°C）より低い温度（600-700°C）で形成することができる。

【0007】PZTベースのキャパシタは、無視できる程度の疲労とインプリントという、FRAMの2つの重要な電気的性質を得るために、酸化物電極またはハイブリッドな金属酸化物電極技術を必要とする。これらの

電極の合成は、Ptのような純金属電極の合成よりも複雑である。

【0008】PZTベースのキャパシタは、Pbを含有している。Pbは、その製造工程で汚染問題と有害問題を生じさせている。

【0009】SBTベースのキャパシタは、よりシンプルなPt電極技術を用いて、無視できる疲労とインプリントを示す。

【0010】SBT層は、非常に薄い（<100nm）場合でさえ、良好な電気的性質を有する。

【0011】実用的な高密度メモリデバイスを実現するために克服すべき主な問題点を以下に述べる。

【0012】SBTベースのキャパシタはPZTベースのキャパシタより低い分極を持つ。これらのメモリに必要なサブミクロンの大きさにキャパシタを設計する場合、本質的な高い分極値が不可欠であり得る。これは、SBTを高密度メモリに適用する上での課題となり得る。

【0013】適切な層状ペロブスカイト構造を持つSBTの合成は、膜堆積技術に依存した高温（800-850°C）を必要とする。この処理温度は、標準的な半導体デバイスの処理温度に対して高く、そのため、温度を下げるための努力が要求される。

【0014】SBTのキュリー温度は低い（ $\sim 310^\circ\text{C}$ ）。強誘電特性はキュリー温度に強く依存するため、メモリへの適用のためには、より高いキュリー温度が要求される。操作温度がキュリー温度に近づくと、強誘電分極は急速に減少する。よって、安定な一定の分極を保持するために、キュリー温度は、操作温度範囲よりもかなり高温であることが必要である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】E.C.Subbaraoによる論文“A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds”（J. Phys. Chem. Solids, Vol. 23, pp. 665-676(1962)）は、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $\text{Bi}_2\text{TiNb}_2\text{O}_9$ 組成を持つ材料について記載されている。上記の論文は、バルク材料について記載されており、性質や応用は記載されていない。また、上記論文は、本明細書に以下に記載するような膜形成方法による化合物について、記載または示唆していない。米国特許No.5,423,285(Araujo et al.,1993)は、層状ペロブスカイト材料の製造における、ある局面を記載している。しかし、本明細書で以下に記載するような、固溶体の生成または利用については、記載または示唆していない。Araujo et al.に記載される化合物は、750°Cのアニーリング温度において、本発明の化合物より低い強誘電特性を有する。その上、本発明は、650°C以下のアニーリング温度において、比較的高い強誘電特性を提供する。加えて、本発明の形成方法によれば、（約35°Cより低いような）周囲温度で前駆溶液を調製することができる。このこと自体、上記先行技術からのめざましい進歩

である。なぜなら、先願特許の出願人に公知の、対応する製造方法(Araujo et al.のような)では、70℃を超えるような上昇した温度で前駆溶液を加熱する必要があるからである。

【0016】強誘電性薄膜の最終的な優良品性は、その材料の内因的な特性、処理技術、アニーリング処理、及び基板や電極のような外因的なファクターに依存する。S B Tは現在最も有望な材料である。しかし、S B Tベースのキャパシタに関する技術において、高い処理温度、低い残留分極及び低いキュリー温度という課題を克服しなければなら

【0017】本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、低い処理温度で高い残留分極および高いキュリー温度を有する薄膜を形成する方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明の層状ペロブスカイト膜形成方法は、2-エチルヘキサ酸ビスマス

【0019】なお、600℃から750℃の間の温度で、前記基板と前記薄膜とをアニーリングする工程をさらに包含することが好ましい。さらに、前記第1の溶媒が2-エチルヘキサ酸であり、前記第2の溶媒が酢酸であり、前記第3の溶媒が2-メトキシエタノールであ

【0020】本発明の層状ペロブスカイト膜の形成方法は、2-エチルヘキサ酸ビスマス

【0021】なお、600℃から750℃の間の温度で、前記基板と前記薄膜とをアニーリングする工程をさらに包含することが好ましい。さらに、前記第1の溶媒が2-エチルヘキサ酸であり、前記第2の溶媒が酢酸

であり、前記第3の溶媒が2-メトキシエタノールであってもよい。また、上部電極と下部電極とを形成する工程であって、該2つの電極が前記膜を挟み込むことにより、キャパシタ構造を形成する工程をさらに包含していてもよい。

【0022】本発明の層状ペロブスカイト膜形成方法は、2-エチルヘキサ酸ビスマス

【0023】なお、600℃から750℃の間の温度で、前記基板と前記薄膜とをアニーリングする工程を包含することが好ましい。さらに、前記第1の溶媒が2-エチルヘキサ酸であり、前記第2の溶媒が酢酸であり、前記第3の溶媒が2-メトキシエタノールであ

【0024】以下に作用を説明する。本発明によって、アルコキシド塩前駆溶液を用いることにより、室温での前駆溶液の混合が可能となり、また、完成したデバイスのより低い温度での処理が可能となる。さらに、S B T、(1-x)SrBi₂Ta₂O₇-xBi₂TiTaO₇及び(1-x)SrBi₂Ta₂O₇-xBi₂TiNbO₇の室温での作製が可能となる。

【0025】

【発明の実施の形態】提案された新しい固溶体材料の選定におけるアプローチと考察および過程と、S B Tベースのキャパシタの技術に関する問題点を克服するために改変された化学的調製手法について、以下に述べる。

【0026】S B T層が適切な層状ペロブスカイト構造を有するためには、膜堆積技術に依存した高い温度(800-850℃)が必要である。それより低い温度では、膜の微細構造及び強誘電特性は良好ではない。この現象は、S B T材料の分極方向に関連するS B T層の多結晶の性質に因って起こり得る。これらのメモリに必要なサブミクロンの大きさにキャパシタを設計する場合、本質的な高い分極値が不可欠であり得る。これらの課題の解決に固溶体材料を用いるというアイデアは、バルクセラミックアプローチに基づいている。バルクセラミックアプローチでは、微細構造及びキュリー温度特性は異なるが、構造は似ている異なる材料の固溶体を作製することによって、材料特性の改変を行う(上記E.C.Subbarao参照)。S B Tのキュリー温度は310℃であるが、これに

対して、 $\text{Bi}_2\text{TiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ は870-950°Cの範囲内のキュリー温度を有する。これらの材料はどちらも層状ペロブスカイト系に属する。よって、これら2つの材料の固溶体が、より高いキュリー温度を示すと考えられる。

【0027】 $\text{Bi}_2\text{TiNbO}_9$ 材料の飽和分極値 (P_s) は $27.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と報告されているが、これに対し、バルク SBT 材料の飽和分極値 (P_s) は $5.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と報告されている。よって、これら2つの材料の固溶体が、SBT と比較して、より高い分極値を示すと考えられる。

【0028】より低いアニーリング温度において強誘電特性は不良好なので、堆積後のアニーリングの温度を下げることはできない。この問題は、材料の内因的な性質によるものであり、より低いアニーリング温度では粒子のサイズが小さいことに起因する。 $\text{Bi}_2\text{TiTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_9$ 材料は、同様のアニーリング条件下で、SBT と比較して、かなり大きな粒子構造を示す。よって、これらの2つの材料の固溶体は、より低いアニーリング温度で、SBT と比較して、より大きな粒子サイズが形成されると考えられる。それ故、この固溶体は処理温度を低下させるという課題を解決するものである。

【0029】同様のアイデアを、他の固溶体材料の作製にも適用することができる。層状ペロブスカイト材料の固溶体は、以下の3つの一般的なタイプに分類され得る材料間で、作製することが可能である (G.A.Smolenskii et al., "Ferroelectrics and related materials", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1984 参照) :

1. 化学式 $\text{A}_{n-1}\text{Bi}_2\text{M}_2\text{O}_{9+n}$ で表される化合物。ここで $\text{A} = \text{Bi}^{3+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 及び同程度のサイズの他のイオン、 $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}, \text{Fe}^{3+}$ 及び8面体の酸素位を占有できる他のイオンである。これは、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ および $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ のような化合物を含む。

【0030】2. 化学式 $\text{A}_{n-1}\text{M}_2\text{O}_{9+n}$ で表される化合物。これは、チタン酸ストロンチウムである Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ および $\text{Sr}_4\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ のような化合物を含む。

【0031】3. 化学式 $\text{A}_n\text{M}_2\text{O}_{9+n}$ で表される化合物。これは、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ および $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ のような化合物を含む。

【0032】これらの層状ペロブスカイト材料は、自発的に層状ペロブスカイト構造を形成する金属酸化物錯体 (complex oside of metals) (この金属はストロンチウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、カドミウム、鉛、チタン、タンタル、ハフニウム、タングステン、ニオブ、ジルコニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、アンチモン、クロム及びタリウムなどである) を含んでいる。一般に、それぞれの層状ペロブスカイト材料は、上記の金属を2つ以上含有している。その材料が、鉛、ビスマス、タリウム、及び/またはアンチモンのような、処理中に蒸発か、さもなければ消失する元素を含んでいる場合、1-100%の範囲で含量を過剰にし

て、最適な特性を得ることができる。また、多様な電子素子の用途に合わせて特性を改変するために、これらの固溶体材料をドーピングすることも可能である。本発明は、パイロクロアを含まない結晶膜を低いアニーリング温度で形成するための、シンプルな室温化学的前駆溶液調製技術を提供する。低いアニーリング温度であっても、パイロクロアを含まない結晶相を形成する、カルボキシレートとアルコキシドを併用した化学的前駆溶液手法が開発された。プロセスの主な特徴は、室温での調製、短い調製時間、前駆物質の入手の容易さ、安定性、半導体製造技術との適合性である。長時間にわたる製造プロセスは、設備と労働力の点でコストがより高くなるので、短時間でのプロセスが望ましい。このプロセスは、ペロブスカイト、パイロクロア、層状ペロブスカイト、またはタングステン青銅材料と、これらの固溶体の製造に適用可能である。また、同じアプローチが、これらの材料のドーピングに対しても有用である。

【0033】このプロセスはシンプルで、かつ、従来の集積回路材料およびプロセスに適合する。このプロセスでは、まず、所望の薄膜化合物のそれぞれの金属を含む、前駆溶液を調製する。酸化物薄膜形成のための前駆溶液の調製方法には、(1)アルコキシドのみによる方法、(2)アルコキシド塩による方法、(3)その他の方法、の3つの一般的な方法がある。これらの技術により、加水分解および前駆物質の分子の縮合を経て、酸化物の網状構造が形成される。この化学反応は、加水分解速度、触媒作用、前駆物質の分子構造などの要素により制御される。後者においては、有機酸 (β -ジケトンまたは近縁誘導体 (allied derivatives)) のような金属の配位シエルを調整する求核性の化学添加剤をオリゴマー形成させるか、溶媒和させるか、または添加することにより、簡単に改変可能である。前駆物質の化合物及びその溶媒の選定は、薄膜形成のための前駆溶液を用いるアプローチにおいて、最も重要な工程である。考慮すべき最も重要なポイントは、初期物質の種類の性質、混合金属種 (mixed-metal species) が形成されるかどうか、要求される化学式に関して溶液中の多様な元素の化学量数が適切かどうか、溶媒の作用、反応温度とそれが分子レベルで均質性に及ぼす影響、堆積された薄膜からの有機物質の除去、及び結晶化温度である。アルコキシドのみによる方法では、第一の工程として、所望の化合物のそれぞれの元素を含むアルコキシドを選定し、必要な金属陽イオンを含む1つの溶液を合成する。一般的には、その溶液はアルコール溶媒に溶解した金属アルコキシド $[\text{M}(\text{OR})_n]$ からなる。アルコキシド溶液に水を加えると、加水分解が起こり、続いて、縮合反応、網状構造の形成が起こり、最終的に重合体のゲルが連続した構造となる。多種のアルコキシドが合成され、薄膜形成に用いられてきたが、金属アルコキシドの中には溶解度の低いもの、調製が困難なもの、経時的に安定ではないものもある。大部

分の金属アルコキシドは、加水分解および縮合に関して敏感に反応する。多成分性の溶液に対してアルコキシドを排他的に用いることは、時には不可能であり、代替の前駆物質を必要とする。大部分の改良されたセラミックは、格子に2種類以上の陽イオンを有する多成分性の材料である。アルコキシド前駆物質は溶液に分子レベルで混合されるため、高い均質性が要求される。しかし、均質な多成分性溶液の調製における主な課題は、それぞれの金属アルコキシドの加水分解と縮合の速度が異なることである。この結果、加水分解中または熱処理中に相分離が起きる可能性がある。相分離は結晶化温度を上昇させ、所望でない結晶相を生成する。それゆえ、溶液中で異なるタイプの陽イオンがM-O-M'ブリッジ間を原子スケールで均質に分布する、均質性の高い溶液を調製する必要がある。よって、ゲル化より前に、まず、多様なアルコキシド前駆物質間で結合が起きるように、初期溶液を処理しなければならない。アルコキシドのみによる方法におけるアプローチの困難な点は、特に可溶性のアルコキシドに関するものだが、混合金属種 (mixed-metal species) が形成されたかどうか、及び金属間の化学量数を判別することである。他の金属アルコキシド存在下での金属アルコキシドの溶解性は、必ずしも混合された金属種の形成、つまりは分子レベルでの均質性を意味しないため、扱いに注意を要する判断基準である。例えば、均質な溶液の調製にも関わらず、ビスマス2-メトキシエトキシドとチタン2-メトキシエトキシドとでは、何の反応も起こらない (IRおよび¹HMR検証)。ビスマスを1元素として含む化合物においては、ビスマスアルコキシドの反応性の欠如のため、前駆物質の選定が問題となる。ビスマスアルコキシド、Bi(OR)₃R=Et, iPr, はニオブ、タンタル、チタンおよび鉛を含む様々な金属アルコキシドに対して反応を示さないことが知られている。

【0034】アルコキシド塩を用いたアプローチによれば、アルコキシドのみによる方法の持つこれらの課題の多くを克服することができる。記載するプロセスにおける塩という言葉は、基本的に、カルボン酸塩について言及されているが、これに限らず、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、塩化物及び水酸化物も含んでいる。アルコキシドとカルボン酸塩は、金属-酸素-炭素結合を有する金属の有機誘導体のグループに位置付けられる。所望の化合物のいくつかの元素に対して、アルコキシドの代わりに塩を前駆物質として選定できるため、アルコキシド塩を用いたアプローチによれば、アルコキシドのみを用いたアプローチの持つ課題の多くを克服することができる。大部分の金属にとって、中程度の長さの配位子を持つ金属カルボキシラートが、好ましい前駆物質化合物である。カルボキシラート陰イオン (一般的な化学式RCOO⁻) は可変性の配位子であり、(1)単に対陰イオンとして存在する、または(2)金属を(a)単座、(b)キレート化または

(c)橋かけ方式によって結合させる、ことが可能である。多種多様な利用可能なグループ (例えばRはH、アルキル、アリル、ペルフルオロアルキル等であり得る) は、カルボン酸塩の配位子の可変性を大きく強化する。金属カルボキシラートは、金属間の結合を形成する重要な特徴を持つ。金属アセテートまたは2-エチルヘキサン酸前駆物質は大部分の金属に作用する。それらは活性金属酸化物源として作用し、金属アルコキシドとの反応に関与する。二価及び三価の金属の酢酸塩は、金属アルコキシドに対し高い反応性を示し、しばしば穏やかな条件下において、容易に混合金属種に取り込まれる。例えば、マグネシウム、カドミウム、バリウム、ストロンチウム、及び鉛の酢酸塩は、室温で混合金属種内で分離し、取り込まれる。溶媒の選定は、アルコキシド塩を用いるアプローチにおいても重要である。溶媒は多様な影響を及ぼし得る。溶媒は中間体 (intermediates) を生成および/または安定化し、それによって、反応の準備または改変を行うことができる。アルコールの存在は、反応種 (reactive species) の形成に役立つ。アルコキシド-カルボン酸塩を用いるアプローチの主な利点は、反応の副産物が、アルコキシドのみを用いるアプローチでの副産物であるH₂Oと比べて比較的非反応性であるということである。全てのアルコキシド酢酸塩において、カルボキシレート配位子は橋かけの位置にあり、異なる金属をつなげている。一般的にアルコキシド酢酸塩は、特にベアレントアルコールに対し、単なるアルコキシドよりも高い可溶性を示す。大部分の金属アルコキシドは加水分解及び縮合に非常に敏感に反応する。沈殿を避けるため、これらは安定化されなければならない。これらの反応は、分子レベルで金属アルコキシドと反応する錯化剤の添加によって制御され、異なる構造、反応性及び機能性を有する新しい分子による前駆物質が生成される。酢酸のようなカルボン酸とβ-ジケトン (主にアセチルアセトン) とは、水酸化された求核性の配位子として作用するものであり、前駆物質の機能性を減少させることによる、加水分解速度の制御に役立つ。アルコール及びカルボン酸存在下での、アルコキシドとカルボン酸塩は、反応して可能な限り小さい凝集を形成する。この凝集により、金属は最も通常の配位数を得ることができ、従って、加水分解がより困難になる。カルボン酸塩はアセンブリングおよびオキソを供給する配位子として作用するため、凝集体の求核性 (nuclearity) を増加させる性質を持ち、一方、ジケトンはキレート配位子であるため、オリゴマー形成を減少させる性質を持つ。図1に、本発明による膜形成方法の一般的な工程を示す。第一の工程である工程aは、前駆化合物及び溶媒の選定である。前駆溶液を用いた化学的手法による薄膜形成において、前駆化合物及び溶媒の選定は重要な工程である。それぞれの金属に対する前駆物質の保存期間は長くない。選定された前駆物質は選定された溶媒内

で高い可溶性を持たなければならない。また多様な溶媒は、混合された場合、相性が良いものでなければならない。最終的に得られる前駆溶液は比較的長い保存期間を有するので、前もって多量に調製でき、必要に応じて使用できる。アルコキシド塩によるアプローチにおける各々の工程を以下に示す。

【0035】1. 初期前駆物質となる、金属アルコキシドまたはカルボン酸塩の選定。

【0036】前駆物質は、物質中に含まれる、最終的に薄膜となる金属を持つ配位子を形成する有機物グループを比較的小さくしたものでなければならない。これによって、蒸発させなければならない有機材料の量を最小とし、従って、膜内の細孔や他の微細な欠陥のサイズを最小限にした。また、短鎖の金属カルボキシラートは通常極性が非常に大きいため、高い水溶性を持つ。従って、溶液に加水分解水が加えられても分離されない。しかし、極性が高ければ、キシレンや2-メトキシエタノールのような高い沸点を持つ溶液に不溶である性質も持っている。一方、ネオデカネートや2-エチルヘキサノールのような長鎖の金属カルボキシラートはすべて一般的に、2-メトキシエタノールとキシレンのどちらかに可溶である。しかしこれらは水に対しては不溶である。このように、実質的な量の金属ネオデカネートまたは金属2-エチルヘキサネートが存在すれば、加水分解が行われたときに生成される水滴の周囲で、加水分解水とアルコキシドのゲルとが分離する。その上、長鎖の材料は多量の有機材料を含むため、優れた膜を形成することができない。よって、中程度の長さ（鎖中の結合されている炭素数がおおよそ10以下）の配位子を持つ金属カルボキシラートが、保存期間の長い前駆溶液の調製および高品質な薄膜形成により適している。金属カルボキシラートが、金属アセテートや金属2-エチルヘキサネートのような、中程度の長さの鎖の配位子を持つ金属カルボキシラートであることが望ましい。これらは大部分の金属に適用可能である。代わりに、前駆物質として、硝酸塩、硫酸鉛、炭酸塩、塩化物および水酸化物を選定することもできる。

【0037】2. カルボン酸を金属カルボキシラートの溶媒として選定することができる。溶媒の沸点が100℃より高く、100-250℃の範囲内であることが望ましい。アルコキシド塩前駆溶液に対する好適な溶媒は、アルコール、芳香族炭化水素、ケトン、エステル、エーテルおよびアルカノールアミンである。1種類の溶媒、または複数の溶媒を組み合わせ、高品質なコーティングを得るための溶解度と粘度の最適化に用いることが可能である。

【0038】工程bでは、選定された溶媒に各前駆物質を溶解し、次にこれらの溶液を混合して、最終的に均質な溶液を得る。工程cでは、最終的に得られた溶液の加水分解と重縮合を行い、この最終溶液を安定化させる。

これは通常は、カルボン酸、β-ジケトン、アルコール分解および/または加水分解によって処理される。工程dでは前駆溶液を基板に堆積させる。スピン、ディップ、またはスプレー技術を用いて前駆溶液から膜を形成することができる。アルコール溶液は一般的に、表面に薄い酸化物層を有する全ての金属基板、酸化物基板、または半導体基板を浸すことができる。薄膜を支持し、膜材料と両立し且つ処理に耐え得る、ほとんど全ての基板を用いることができる。ここでは、薄膜はスピンコーティング技術によって形成された。スピンコーティング技術は良く知られた堆積方法であり、前駆物質をウェハ上に設置し、ウェハを回転させて、ウェハ全面に前駆物質を均質に分布させる方法である。膜厚を制御するためには、スピン速度と溶液の粘度を最適化する必要がある。好ましくは、5秒から120秒間、スピン速度が1000rpmから7000rpmの範囲内でウェハを回転させるとよい。工程dで基板上に形成された膜は、ウェットな膜である。工程eでは、有機含有物を除去するために、膜をベーキングする。コーティング処理（工程d）後、ウェハはホットプレート上に移され、そこでベーキングされる。代わりに、周囲条件の制御が望まれる場合には、オープンを用いてベーキングを行っても良い。好ましくは、ベーキングは1-15分の間の時間、温度範囲150-350℃で行う。乾燥工程を、コーティングとベーキングの工程の間に任意に設定しても良い。好ましくは、乾燥は温度範囲150-200℃で行う。1回のコーティングで所望の膜厚が得られなければ、所望の膜厚が得られるまで、スピン、乾燥及びベーキングの工程、すなわち工程dとeを繰り返して行う。工程fでは、最終層がコーティングおよびベーキングされた後、拡散炉または高速サーマルアニーリングシステム内で膜のアニーリングを行う。アニーリングは、好ましくは、様々な流量の酸素雰囲気中で様々な時間、様々な温度で行う。基板の種類と処理方法に依存して、異なる形態を有する結晶膜を得ることができる。最も一般的な生成物は、特定の結晶配向性がない多結晶膜である。多結晶膜は通常、多結晶性基板、アモルファス基板、格子不整合が大きい単結晶基板のうち、どの基板のタイプを用いても得られる。テクスチャ配向された膜が、いくつかの特別な条件下で得ることができる。まず、相当に大きな格子不整合を持つ単結晶基板を用いる場合、表面全面に成長する膜は、望ましくは高度な配向性を持つ。代わりに、堆積後のアニーリング処理中に、基板表面に沿って、小さなdc（直流）バイアス電場を印加すれば、好適な配向性を持つ膜を成長させることができる。高速サーマルアニーリングプロセスによってアニーリングされた膜も、また、条件によっては好適な配向性を示す。格子不整合の小さい単結晶基板を用いた場合、強誘電性系において、エピタキシャルな膜を形成することができる。

【0039】（実施形態1）上述したように、室温下の

溶液調製手法を用いた化学的前駆溶液手法によって、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜を形成した。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を作製するために、2-エチルヘキサン酸ビスマス、酢酸ストロンチウムおよびタンタルエトキシドを前駆物質として選定し、酢酸、2-エチルヘキサン酸および2-メトキシエタノールを溶媒として選定した。選定された前駆物質は、外界室温条件下で対応する溶媒中で高い可溶性を有した。2-エチルヘキサン酸ビスマスは2-エチルヘキサン酸に溶解し、酢酸ストロンチウムは酢酸に溶解し、タンタルエトキシド溶液は2-メトキシエタノール溶液中に形成された。処理中におけるビスマスの損失を考慮して、過剰にビスマスを添加した。30%過剰にビスマスを添加したときに、最も良好な結果を得た。その後、その多種溶液を混合した。最終溶液は、安定かつ透明であった。溶液の粘度及び表面張力は、2-メトキシエタノールの含有量を変えることによって制御した。本実施形態では、膜のアニーリングを、酸素雰囲気中で温度範囲600-750°Cで行った。図2に、本実施形態の膜のX線回折パターンを示す。この膜は、パイロクロアも二次的な相(secondary phase)も含んでおらず、650°Cで良好に結晶化されていることがわかった。アニーリング温度が上昇するにつれ、X線回折パターンのピークの強度と鋭さが増加することがわかった。このことは、結晶粒の大きさおよび結晶化度の増大を示している。図3は、750°Cでアニーリングされた膜の原子間力顕微鏡写真である。この膜はクラックや欠陥のない密な微細構造を示している。電気特性は金属-強誘電性膜-金属(MFM)形状における膜について得られた。スパッタリングによって膜の上部表面にマスクを通してプラチナ電極を堆積させることによって、MFMキャパシタを形成した。膜をエッチングすることによって、下部のプラチナ電極を設置した。750°Cでアニーリングされた膜の誘電率は、100kHzの周波数で330であった。図4は、750°Cでアニーリングされた膜におけるP-Eヒステリシスループを示す図である。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜の残留分極値(2Pr)は17.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界値は23kV/cmであった。図5に示すように、この膜は、少なくとも 10^4 回までの両極性の負荷を印加したスイッチングサイクル下で、良好な耐スイッチング性を示した。

【0040】(実施形態2) $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{Bi}_2\text{TiTaO}_9$ 薄膜の形成において、2-エチルヘキサン酸ビスマス、酢酸ストロンチウム、チタン酸イソプロピルおよびタンタルエトキシドを前駆物質として選定し、酢酸、2-エチルヘキサン酸および2-メトキシエタノールを溶媒として選定した。選定された前駆物質は、外界室温下で対応する溶媒中で高い可溶性を有した。2-エチルヘキサン酸ビスマスは2-エチルヘキサン酸に溶解し、酢酸ストロンチウムは酢酸に溶解し、タンタルエトキシドとチタン酸イソプロピルを含む溶液は2-メトキシエタノール溶液中に形成された。処理中におけるビスマスの損

失を考慮して、過剰にビスマスを添加した。その後、その多種溶液を混合した。最終溶液は、安定かつ透明であった。溶液の粘度及び表面張力は、2-メトキシエタノールの含有量を変えることによって制御した。本実施形態では、化合物 $0.7\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{Bi}_2\text{TiTaO}_9$ の膜のアニーリングを、酸素雰囲気中で温度範囲600-750°Cで行った。図6に、本実施形態の膜のX線回折パターンを示す。この膜は、パイロクロアも二次的な相も含んでおらず、600°Cで良好に結晶化されていることがわかった。アニーリング温度が上昇するにつれ、X線回折パターンのピークの強度と鋭さが増加することがわかった。このことは、結晶粒の大きさおよび結晶化度の増大を示している。図7は、750°Cでアニーリングされた膜の原子間力顕微鏡写真である。この膜はクラックや欠陥のない密な微細構造を示している。結晶粒の大きさは同様の条件下でアニーリングされた $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜(図3)と比較して、かなり改善されたことがわかった。電気特性は金属-強誘電性膜-金属(MFM)形状における膜について得られた。スパッタリングによって膜の上部表面にマスクを通してプラチナ電極を堆積させることによって、MFMキャパシタを作製した。膜をエッチングすることによって、下部のプラチナ電極を設置した。750°Cでアニーリングされた膜の誘電率は、100kHzの周波数で200であった。図8は、750°Cでアニーリングされた膜におけるP-Eヒステリシスループを示す図である。 $0.7\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9-0.3\text{Bi}_2\text{TiTaO}_9$ 薄膜の残留分極値(2Pr)値は27.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界値は68kV/cmであった。また、650°Cでアニーリングされた本実施形態の膜は、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜と比較してかなり改善された強誘電特性も示した(表1)。メモリデバイスの好適なバリア層を選択するのに役立つように、低い温度での処理が望まれる。2Pr値は、固溶体についてかなり改良されたことが解る(表1)。図9に示すように、この膜は、少なくとも 10^4 回までの両極性の負荷を印加したスイッチングサイクル下で、良好な耐スイッチング性を示した。

【0041】(実施形態3) $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{Bi}_2\text{TiNbO}_9$ 薄膜の形成において、2-エチルヘキサン酸ビスマス、酢酸ストロンチウム、チタン酸イソプロピル、タンタルエトキシドおよびニオブウムエトキシドを前駆物質として選定し、酢酸、2-エチルヘキサン酸および2-メトキシエタノールを溶媒として選定した。選定された前駆物質は、外界室温下で対応する溶媒中で高い可溶性を有した。2-エチルヘキサン酸ビスマスは2-エチルヘキサン酸に溶解し、酢酸ストロンチウムは酢酸に溶解し、ニオブウムエトキシドとタンタルエトキシドとチタン酸イソプロピルを含む溶液は2-メトキシエタノール溶液中に形成された。処理中におけるビスマスの損失を考慮して、過剰にビスマスを添加した。その後、その多種溶液を混合した。最終溶液は、安定かつ透明であった。溶液の粘度及び表面張力は、2-メトキシエタノールの

含有量を変えることによって制御した。本実施形態では、化合物 $0.8\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{TiNbO}_3$ の膜のアニーリングを、酸素雰囲気中で温度範囲 $600-750^\circ\text{C}$ で行った。図10に、本実施形態の膜のX線回折パターンを示す。この膜は、パイロクロアも二次的な相も含んでおらず、 600°C で良好に結晶化されていることがわかった。アニーリング温度が上昇するにつれ、X線回折パターンのピークの強度と鋭さが増加することがわかった。このことは、結晶粒の大きさおよび結晶化度の増大を示している。図11は、 750°C でアニーリングされた膜の原子間力顕微鏡写真である。この膜はクラックや欠陥のない密な微細構造を示している。結晶粒の大きさは同様の条件下でアニーリングされた $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ 膜(図3)と比較して、かなり改善されたことがわかった。電気特性は金属-強誘電性膜-金属(MFM)形状における膜について得られた。スパッタリングによって膜の上部表面にマスクを通してプラチナ電極を堆積させることによって、MFMキャパシタを作製した。膜をエッチングすることにより*

新しい固溶体材料の SBT との比較による改良された分極

温度 ($^\circ\text{C}$)	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$, 薄膜 2P, ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$0.75\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.3\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$, 薄膜 2P, ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	$0.85\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{TiNbO}_3$, 薄膜 2P, ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
650°C	4.4	12.4	12.1
750°C	17.2	27.8	26.9

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、特に不揮発性ランダムアクセスメモリと集積電子素子に用いる薄膜として利用される、層状ペロブスカイト材料の固溶体を作製する方法を提供することができる。本発明において、アルコキシド塩前駆溶液を用いることにより、室温での前駆溶液の混合が可能となり、また、完成したデバイスのより低い温度での処理が可能となる。さらに、SBT、 $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 及び $(1-x)\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-x\text{Bi}_2\text{TiNbO}_3$ の室温での作製が可能となる。本発明によって 650°C という低い堆積後のアニーリング温度で、パイロクロアを含有しない、高質な結晶膜を形成するために開発された、室温での化学的前駆溶液調製手法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】室温条件下で調製されたアルコキシド塩前駆溶液を用いた化学的前駆溶液手法による、層状ペロブスカイト材料およびその固溶体の製造におけるフローダイアグラムを示す図である。

【図2】 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ 薄膜のXRDパターンをアニーリング温度の関数として示す図である。

【図3】 750°C でアニーリングされた $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ 薄膜の原子間力顕微鏡写真である。

*よって、下部のプラチナ電極を設置した。 750°C でアニーリングされた膜の誘電率は、 100kHz の周波数で200であった。図12は、 750°C でアニーリングされた膜におけるP-Eヒステリシスループを示す図である。 $0.85\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{TiNbO}_3$ 薄膜の残留分極値(2Pr)は $26.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界値は $68\text{kV}/\text{cm}$ であった。また、 650°C でアニーリングされた本実施形態の膜は、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ 膜と比較してかなり改善された強誘電特性も示した(表1)。2Pr値は、固溶体において、非常に改善されたことがわかった(表1)。図13に示すように、この膜は、少なくとも 10^6 回までの両極性の負荷を印加したスイッチングサイクル下で、良好な耐スイッチング性を示した。次表に、前述の実施形態1~3の実験結果を示す。これにより、強誘電特性が改善されたことがわかる。

【0042】

【表1】

【図4】 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ 薄膜における典型的なP-Eヒステリシスループを示す図である。

【図5】 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$ 薄膜における分極の減衰を、スイッチングサイクル数の関数として示す図である。

【図6】 $0.75\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.3\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜のXRDパターンをアニーリング温度の関数として示す図である。

【図7】 750°C でアニーリングされた $0.75\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.3\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜の原子間力顕微鏡写真である。

【図8】 $0.75\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.3\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜における典型的なP-Eヒステリシスループを示す図である。

【図9】 $0.75\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.3\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜における分極の減衰を、スイッチングサイクル数の関数として示す図である。

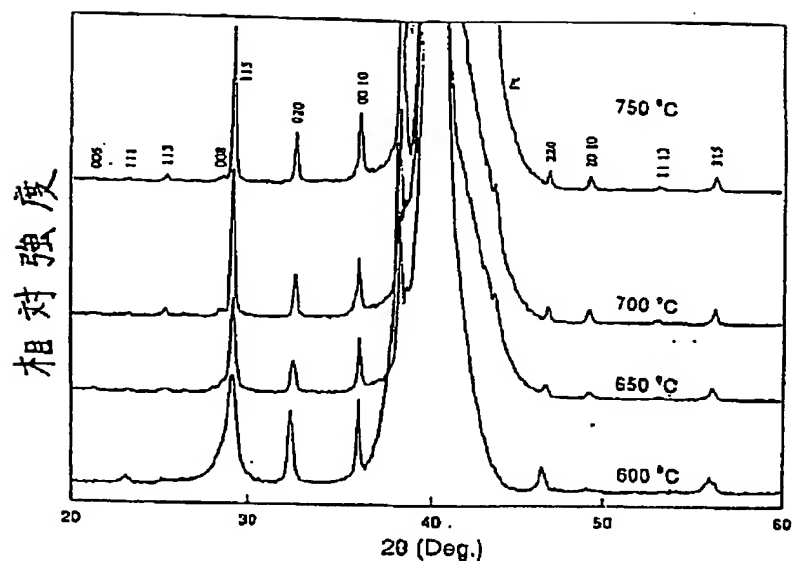
【図10】 $0.8\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜のXRDパターンをアニーリング温度の関数として示す図である。

【図11】 750°C でアニールされた $0.8\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜の原子間力顕微鏡写真である。

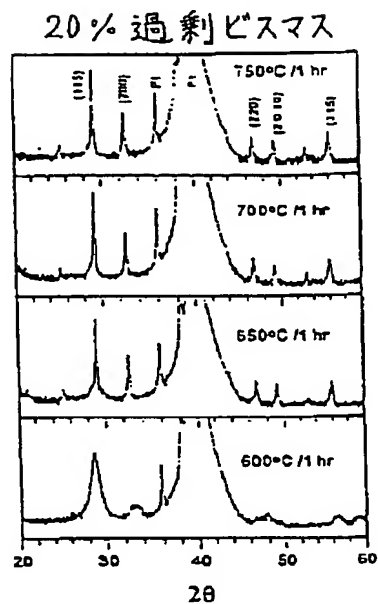
【図12】 $0.8\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜における典型的なP-Eヒステリシスループを示す図である。

【図13】 $0.8\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{TiTaO}_3$ 薄膜における分極の減衰を、スイッチングサイクル数の関数として示す図である。

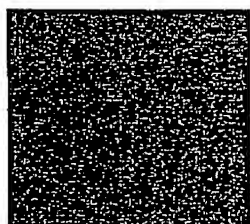
【図6】



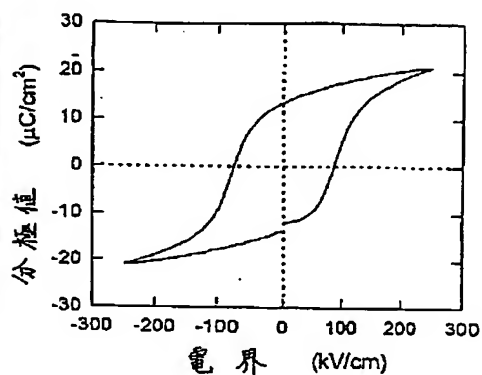
【図10】



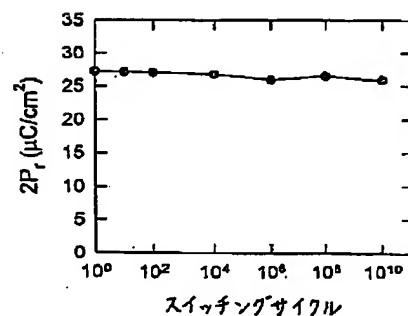
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01L 21/8242
21/8247
29/788
29/792

識別記号

F I

H01L 29/78

371

(72)発明者 セシュ ビー. デス
アメリカ合衆国 バージニア 24061-
0237, ブラックスバーグ, バージニア
テック, ホルデン ホール 213

(72)発明者 ブーラン シー. ジョシイ
アメリカ合衆国 バージニア 24061-
0237, ブラックスバーグ, バージニア
テック, ホルデン ホール 213

(72)発明者 シュバイ チャン
アメリカ合衆国 バージニア 24061-
0237, ブラックスパーグ, バージニア
テック, ホルデン ホール 213

(72)発明者 ソン オー, リュー
アメリカ合衆国 バージニア 24061-
0237, ブラックスパーグ, バージニア
テック, ホルデン ホール 213

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-049600

(43)Date of publication of application : 23.02.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/22
H01B 3/00
H01B 3/12
H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242
H01L 21/8247
H01L 29/788
H01L 29/792

(21)Application number : 10-120924

(71)Applicant : SHARP CORP
VIRGINIA TECH INTELLECTUAL
PROPERTIES INC

(22)Date of filing : 30.04.1998

(72)Inventor : DESU SESHU B
JOSHI POORAN C
ZHANG XUBAI
RYU SANG O

(30)Priority

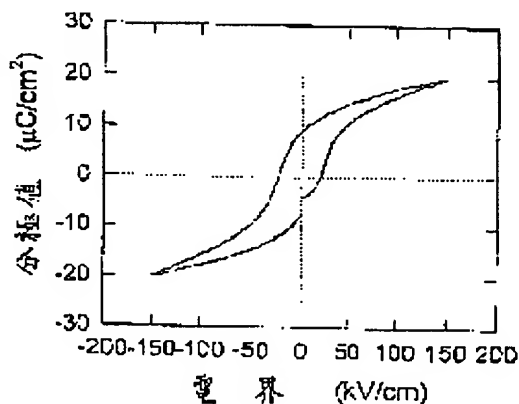
Priority number : 97 852253 Priority date : 06.05.1997 Priority country : US

(54) FORMATION OF LAYER PEROVSKITE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the formation of the thin film having high remnant polarization and a which Curie temp. with a low treatment temp.

SOLUTION: This formation comprises: a stage for preparing a first solution by dissolving bismuth 2-ethylhexanoate into a first solvent; a stage for preparing a second solution by dissolving strontium acetate into a second solvent; a stage for preparing a third solution by dissolving tantalum ethoxide into a third solvent; a stage for preparing a homogenous solution by mixing all the first to third solutions prepared in the above respective stages together; and a stage for forming a film on a substrate by depositing the homogenous solution on the substrate, wherein all the stages for preparing the above solutions are performed at the outside room temp.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a) The process which is made to dissolve 2-ethylhexanoic acid bismuth in the 1st solvent, and prepares the 1st solution, b) The process which is made to dissolve strontium acetate in the 2nd solvent, and prepares the 2nd solution, c) The process which is made to dissolve tantalum ethoxide in the 3rd solvent, and prepares the 3rd solution, d) -- this -- from a -- this -- with the process which is made to mix the solution prepared at each process of c, and prepares one homogeneous solution e) -- this -- the process which deposits a homogeneous solution on a substrate and forms the film on this substrate -- including -- **** -- this -- from a -- this -- the formation approach of the stratified perovskite film that the process to d is performed at an external world room temperature.

[Claim 2] The formation approach according to claim 1 which includes further the process which carries out annealing of said substrate and said film at the temperature between 600 degrees C and 750 degrees C.

[Claim 3] The formation approach according to claim 1 that said 1st solvent is 2-ethylhexanoic acid, said 2nd solvent is an acetic acid and said 3rd solvent is 2-methoxyethanol.

[Claim 4] The formation approach according to claim 3 which includes further the process which adds about 30% of superfluous bismuth.

[Claim 5] the process which forms an up electrode and a lower electrode -- it is -- this -- the formation approach according to claim 1 which includes further the process which forms capacitor structure when two electrodes put said film.

[Claim 6] a) The process which is made to dissolve 2-ethylhexanoic acid bismuth in the 1st solvent, and prepares the 1st solution, b) The process which is made to dissolve strontium acetate in the 2nd solvent, and prepares the 2nd solution, c) The process which is made to dissolve titanate-acid isopropyl and tantalum ethoxide in the 3rd solvent, and prepares the 3rd solution, d) -- this -- from a -- this -- with the process which is made to mix the solution prepared at each process of c, and prepares one homogeneous solution e) -- this -- the process which deposits a homogeneous solution on a substrate and forms $\text{SrBi}(1-x)\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-}x\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ film on this substrate -- including -- **** -- this -- from a -- this -- d -- until -- the formation approach of the stratified perovskite film that a process is performed at an external world room temperature.

[Claim 7] The formation approach according to claim 6 which includes further the process which carries out annealing of said substrate and said film at the temperature between 600 degrees C and 750 degrees C.

[Claim 8] The formation approach according to claim 6 that said 1st solvent is 2-ethylhexanoic acid, said 2nd solvent is an acetic acid and said 3rd solvent is 2-methoxyethanol.

[Claim 9] the process which forms an up electrode and a lower electrode -- it is -- this -- the formation approach according to claim 6 which includes further the process which forms capacitor structure when two electrodes put said film.

[Claim 10] a) The process which is made to dissolve 2-ethylhexanoic acid bismuth in the 1st solvent, and prepares the 1st solution, b) The process which is made to dissolve strontium acetate in the 2nd solvent, and prepares the 2nd solution, c) The process which is made to dissolve titanate-acid isopropyl, tantalum ethoxide, and niobium ethoxide in the 3rd solvent, and prepares the 3rd solution, d) -- this -- from a -- this -- with the process which is made to mix the solution prepared at each process of c, and prepares one homogeneous solution e) -- this -- the process which deposits a homogeneous solution on a substrate and forms $\text{SrBi}(1-x)\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-}x\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ film on this substrate -- including -- **** -- this -- from a -- this -- d -- until -- the formation approach of the stratified perovskite film that a process is performed at an external world room temperature.

[Claim 11] The formation approach according to claim 10 which includes further the process which carries out annealing of said substrate and said film at a certain temperature between 600 degrees C and 750

degrees C.

[Claim 12] The formation approach according to claim 10 that said 1st solvent is 2-ethylhexanoic acid, said 2nd solvent is an acetic acid and said 3rd solvent is 2-methoxyethanol.

[Claim 13] the process which forms an up electrode and a lower electrode -- it is -- this -- the formation approach according to claim 10 which includes further the process which forms capacitor structure when two electrodes put said film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of the film which becomes a wide sense from these ingredients using the chemistry precursive solution in non-volatile random access memory and an accumulation electronic device especially prepared under room temperature conditions about the directions of the solid solution of a stratified perovskite ingredient like $\text{SrBi}(1-x)\text{Ta}_2\text{O}_9-x\text{Bi}_3\text{Ti}(\text{Ta}_{1-y}\text{Nb}_y)\text{O}_9$.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a ferroelectricity thin film may be applied to a non-volatile random-access-memory (NVRAM) device and a dynamic random-access-memory (DRAM) device, it attracts attention considerably (J. F. Scott et al., "Ferroelectric Memories", Science, 1989 reference). The basic property of a ferroelectric material can hold two stable remanence (**Pr) values, even when electric field are zero, namely, they are a nonvolatile thing and that polarization reversal to another stable polarization condition from one polarization condition is performed by impressing electric field. The ferroelectric material fits application to a memory device for this property. That the property of a request of the ferroelectricity thin film for applying to memory has a high polarization value, that the difference of saturation polarization (Ps) and a remanence (Pr) is small, a coercive electric field's (Ec's) being small, and the most important thing are the high endurance which can bear the repeat of many reversal. In addition, in order to be useful, the ferroelectric material used for a memory array must have high retention and an imprint property. It must go over this film on the surface of [whole] an integrated circuit (IC), and it must have very uniform presentation and thickness. By it, the capacitance relevant to each memory cell becomes equivalent. Moreover, don't have influence harmful to the circuit currently installed in the bottom of a thin film in a process required for formation of a ferroelectricity thin film.

[0003] Although many ingredients show a ferroelectricity, as for two ingredient systems (for example, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), i.e., perovskite, and stratified perovskite (for example, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$), research for application in memory has been done widely. Parameters important in case it applies to memory are reversal of polarization, fatigue, the residual of polarization, an imprint, and a leakage current property.

[0004] The implementation of the technique of the non-volatile FRAM which uses PZT as the base which can be carried out commercially has been barred by 1 of the problem of the dependability of a PZT ferroelectricity capacitor, or the technical problems relevant to growth and processing of a ferroelectricity capacitor layer, or the combination of those technical problems. The PZT film which grew on a metal electrode like Pt shows the fall of polarization accompanied by high fatigue, i.e., a switching cycle. The technical problem about polarization fatigue is solvable instead of a metal Pt electrode only by using a metallic-oxide electrode like RuO_2 , a perovskite metallic-oxide electrode of arbitration like $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_9$, or a hybrid metallic-oxide electrode for the practical purpose. Although it has inquired widely about the ferroelectric material of the lead base, since there is a trouble in the insurance on fatigue and an environment and the anxiety on health, the interest about $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) belonging to a stratified perovskite system has recently increased. Since the stratified perovskite ingredient is excellent in fatigue, maintenance, and electrical characteristics, it is attractive. SBT is an ingredient promising for application in memory because of the low leakage current, a good fatigue property, and a maintenance property. In case a SBT ingredient is used, mainly being restricted is that the high processing temperature (800 to 850 degree C) which makes it very difficult to pile up a high density CMOS device directly, the comparatively low remanence Pr, and a low Curie temperature are called for. The capacitor of PZT and the SBT base is compared (an advantage and fault), and the main points are shown below.

[0005] - The capacitor of the PZT base has bigger polarization (40-50microC/cm²) than the capacitor (-20microC/cm²) of the polycrystal SBT base developed until now.

[0006] - The PZT layer with a pure perovskite structure and a good electrical property can be formed at temperature (600 to 700 degree C) lower generally than the formation temperature (750 to 850 degree C) of the SBT layer depending on a specific film deposition technique.

[0007] - The capacitor of the PZT base needs an oxide electrode or a hybrid metallic-oxide electrode technique, in order to obtain two important electrical properties of FRAM called the fatigue and the imprint of extent which can be disregarded. Composition of these electrodes is more complicated than composition of a pure metal electrode like Pt.

[0008] - The capacitor of the PZT base contains Pb. Pb is producing the contamination problem and the harmful problem in the production process.

[0009] - The capacitor of the SBT base shows the fatigue and the imprint which can be disregarded using simpler Pt electrode technique.

[0010] - A SBT layer has a good electrical property, even when very thin (<100nm).

[0011] The main troubles which should be conquered in order to realize a practical high density memory device are described below.

[0012] - The capacitor of the SBT base has polarization lower than the capacitor of the PZT base. When designing a capacitor in submicron magnitude required for such memory, an essential high polarization value is indispensable and obtains. This can serve as a technical problem when applying SBT to high density memory.

[0013] - The composition with a suitable stratified perovskite structure of SBT needs the elevated temperature (800 to 850 degree C) depending on a film deposition technique. This processing temperature is high to the processing temperature of a standard semiconductor device, therefore the efforts for lowering temperature are required.

[0014] - The Curie temperature of SBT is low (- 310 degrees C). In order that strong dielectric characteristics may depend to Curie temperature strongly, a higher Curie temperature is required for application in memory. If operating temperature approaches Curie temperature, strong dielectric polarization will decrease quickly. Therefore, in order to hold stable fixed polarization, Curie temperature needs quite to be an elevated temperature than the operating-temperature range.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] E.C. Paper by Subbarao "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds" (J.Phys.Chem.Solids, Vol.23, pp.665-676 (1962)) is indicated about the ingredient with 6OSrBi2N62O9-Bi3TiN9 presentation. The above-mentioned paper is indicated about the bulk material, and neither a property nor application is indicated. Moreover, the above-mentioned paper is not indicated or suggested about the compound by the film formation approach which is indicated below on these specifications. United States patent No.5,423,285 (Araujo et al., 1993) have indicated an certain aspect of affairs in manufacture of a stratified perovskite ingredient. However, it has not indicated or suggested about generation or use of the solid solution which is indicated below on these specifications. The compound indicated by Araujo et al. has strong dielectric characteristics lower than the compound of this invention in the annealing temperature of 750 degrees C. Moreover, this invention offers comparatively high strong dielectric characteristics in the annealing temperature of 650 degrees C or less. In addition, according to the formation approach of this invention, a precursive solution can be prepared with ambient temperature (as [be / lower than about 35 degrees C]). It is the remarkable advance from this very thing and the above-mentioned advanced technology. By the corresponding manufacture approach (it is (like Araujo et al.)) well-known to the applicant of a previous patent, it is because it is necessary to heat a precursive solution at temperature which exceeds 70 degrees C and which rose.

[0016] The final superior nature of a ferroelectricity thin film is dependent on the autogenous property of the ingredient, a processing technique, annealing processing, and an external cause-factor like a substrate or an electrode. SBT is the present most promising ingredient. However, in the technique about the capacitor of the SBT base, a technical problem called high processing temperature, a low remanence, and a low Curie temperature must be conquered.

[0017] The place which it is made in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, and is made into the purpose is to offer the approach of forming the thin film which has a high remanence and a high Curie temperature at low processing temperature.

[0018]

[Means for Solving the Problem] The process which the stratified perovskite film formation approach of this

invention makes dissolve 2-ethylhexanoic acid bismuth in the 1st solvent, and prepares the 1st solution, The process which is made to dissolve strontium acetate in the 2nd solvent, and prepares the 2nd solution, The process which is made to dissolve tantalum ethoxide in the 3rd solvent, and prepares the 3rd solution, the process which is made to mix the solution prepared at each process, and prepares one homogeneous solution -- this -- a homogeneous solution is deposited on a substrate, the process which forms the film on this substrate is included, and the above-mentioned purpose is attained by performing these processes at an external world room temperature.

[0019] In addition, it is desirable to include further the process which carries out annealing of said substrate and said thin film at the temperature between 600 degrees C and 750 degrees C. Furthermore, said 1st solvent may be 2-ethylhexanoic acid, said 2nd solvent may be an acetic acid and said 3rd solvent may be 2-methoxyethanol. Moreover, about 30% of superfluous bismuth may be added. furthermore, an up electrode and a lower electrode -- this -- when two electrodes put said film, the process formed so that capacitor structure may be formed may be included.

[0020] The formation approach of the stratified perovskite film of this invention The process which is made to dissolve 2-ethylhexanoic acid bismuth in the 1st solvent, and prepares the 1st solution, The process which is made to dissolve strontium acetate in the 2nd solvent, and prepares the 2nd solution, The process which is made to dissolve titanic-acid isopropyl and tantalum ethoxide in the 3rd solvent, and prepares the 3rd solution, The process which is made to mix the solution prepared at each process, and prepares one homogeneous solution, this -- a homogeneous solution is deposited on a substrate, the process which forms $\text{SrBi}(1-x)\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-xBi}_3\text{TiTaO}_9$ film on this substrate is ****(ed), and the above-mentioned purpose is attained by performing these processes at an external world room temperature.

[0021] In addition, it is desirable to include further the process which carries out annealing of said substrate and said thin film at the temperature between 600 degrees C and 750 degrees C. Furthermore, said 1st solvent may be 2-ethylhexanoic acid, said 2nd solvent may be an acetic acid and said 3rd solvent may be 2-methoxyethanol. moreover, the process which forms an up electrode and a lower electrode -- it is -- this -- when two electrodes put said film, the process which forms capacitor structure may be included further.

[0022] The process which the stratified perovskite film formation approach of this invention makes dissolve 2-ethylhexanoic acid bismuth in the 1st solvent, and prepares the 1st solution, The process which is made to dissolve strontium acetate in the 2nd solvent, and prepares the 2nd solution, The process which is made to dissolve titanic-acid isopropyl, tantalum ethoxide, and niobium ethoxide in the 3rd solvent, and prepares the 3rd solution, The process which is made to mix the solution prepared at each process, and prepares one homogeneous solution, this -- a homogeneous solution is deposited on a substrate, the process which forms $\text{SrBi}(1-x) 2 \text{ Ta}_{<\text{SUB}>2}\text{O}_9\text{-xBi}_3\text{TiNbO}_9$ film on this substrate is included, and the above-mentioned purpose is attained by performing these processes at an external world room temperature.

[0023] In addition, it is desirable to include the process which carries out annealing of said substrate and said thin film at a certain temperature between 600 degrees C and 750 degrees C. Furthermore, said 1st solvent may be 2-ethylhexanoic acid, said 2nd solvent may be an acetic acid and said 3rd solvent may be 2-methoxyethanol. moreover, the process which forms an up electrode and a lower electrode -- it is -- this -- when two electrodes put said film, the process which forms capacitor structure may be included.

[0024] An operation is explained below. Processing at the lower temperature of the device which became mixable [the precursive solution in a room temperature] with, and was completed by using an alkoxide salt precursive solution by this invention is attained. Furthermore, it becomes producible at the room temperature of SBT, $\text{SrBi}(1-x)\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-xBi}_3\text{TiTaO}_9$, and $(1-x) \text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-xBi}_3\text{TiNbO}_9$.

[0025]

[Embodiment of the Invention] The chemical preparation technique changed in order to conquer the trouble about the technique of the approach in selection of the proposed new solid-solution ingredient, consideration and a process, and the capacitor of the SBT base is described below.

[0026] - In order to have a stratified perovskite structure with a suitable SBT layer, the high temperature (800 to 850 degree C) depending on a film deposition technique is required. At temperature lower than it, the membranous fine structure and strong dielectric characteristics are not good. Therefore, this phenomenon may happen to the property of the polycrystal of the SBT layer relevant to the direction of polarization of a SBT ingredient. When designing a capacitor in submicron magnitude required for such memory, an essential high polarization value is indispensable and obtains. The idea of using a solid-solution ingredient for solution of these technical problems is based on bulk ceramic approach. In bulk ceramic approach, although the fine structure differs from the curie temperature characteristic, structure changes a material property by producing the solid solution of an alike different ingredient (refer to the above-

mentioned E.C.Subbarao). Although the Curie temperature of SBT is 310 degrees C, $\text{Bi}_3\text{TiTa}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_9$ has the Curie temperature within the limits of 870 to 950 degree C. Both of these ingredients belong to a stratified perovskite system. Therefore, the solid solution of these two ingredients is considered that a higher Curie temperature is shown.

[0027] - Although it is reported that 27.7micro (Ps) of saturation part extremal value of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ingredient is C/cm², it is reported that the saturation part extremal value (Ps) of a bulk SBT ingredient is 5.8microC/cm². Therefore, the solid solution of these two ingredients is considered that a higher polarization value is shown as compared with SBT.

[0028] Since strong dielectric characteristics are poor ** in lower annealing temperature, temperature of annealing after deposition cannot be lowered. This problem is based on the autogenous property of an ingredient, and originates in the size of a particle being small at lower annealing temperature. $\text{Bi}_3\text{TiTa}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_9$ ingredient shows a quite big particulate structure under the same annealing conditions as compared with SBT. Therefore, the solid solution of these two ingredients is lower annealing temperature, and it is thought as compared with SBT that a bigger grain size is formed. So, this solid solution solves the technical problem that processing temperature is reduced.

[0029] The same idea is applicable also to production of other solid-solution ingredients. The solid solution of a stratified perovskite ingredient is a compound expressed with : (G. A.Smolenskii et al., "Ferroelectrics and related materials", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1984 reference) 1. chemical formula $\text{Am}-1\text{Bi}_2\text{MmO}_3\text{m}+3$ [between the ingredients which may be classified into the following three common types] which can be produced. They are other ion which can occupy at least the oxygen of $\text{A}=\text{Bi}^{3+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+} , calcium²⁺, Pb^{2+} , K^{+} , Na^{+} and other comparable ion of size, $\text{M}=\text{Ti}^{4+}$, Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Fe^{3+} , and eight face pieces here. This contains a compound like $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.

[0030] 2. Chemical formula $\text{Am}+1\text{MmO}_3\text{m}+$ Compound expressed with 1. This contains a compound like Sr_2TiO_4 which is strontium titanate, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, and $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

[0031] 3. Chemical formula $\text{AmMmO}_3\text{m}+$ Compound expressed with 2. This contains a compound like $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

[0032] These stratified perovskite ingredients contain the metallic-oxide complex (complex oside of metals) (this metal is strontium, calcium, barium, a bismuth, cadmium, lead, titanium, a tantalum, a hafnium, a tungsten, niobium, a zirconium, a scandium, an yttrium, a lanthanum, antimony, chromium, a thallium, etc.) which forms a stratified perovskite structure spontaneously. Generally, each stratified perovskite ingredient contains the two or more above-mentioned metals. During processing like lead, a bismuth, a thallium, and/or antimony, when the ingredient contains evaporation and the element which will disappear if there is nothing as if, it can make a content superfluous in 1-100% of range, and the optimal property can be acquired. Moreover, in order to change a property according to the application of various electronic devices, it is also possible to dope these solid-solution ingredients. This invention offers the simple room temperature chemical precursive solution preparation technique for forming the crystal film which does not contain pyrochlore at low annealing temperature. Even if it was low annealing temperature, the chemical precursive solution technique which forms the crystal phase which does not contain pyrochlore and which used carboxylate and an alkoxide together was developed. The main descriptions of a process are preparation at a room temperature, short preparation time amount, the ease of acquisition of a precursor, stability, and compatibility with a semi-conductor manufacturing technology. Since cost becomes higher in respect of a facility and manpower, the manufacture process covering long duration has a desirable process in a short time. This process is applicable to perovskite, pyrochlore, stratified perovskite or a tungsten bronze ingredient, and manufacture of these solid solutions. Moreover, the same approach is useful also to doping of these ingredients.

[0033] This process suits a conventional integrated-circuit ingredient and a conventional process simply. In this process, the precursive solution containing each metal of a desired thin film compound is prepared first. There are an approach only by (1) alkoxide, an approach by (2) alkoxide salt, and the three general approaches of approach ** of (3) and others as preparation approach of the precursive solution for oxide thin film formation. By these techniques, the network structure of an oxide is formed through the condensation of the molecule of hydrolysis and a precursor. This chemical reaction is controlled by elements, such as the molecular structure of a hydrolysis rate, a catalysis, and a precursor. In the latter, it is easily changeable by carrying out oligomer formation of the chemistry additive of the nucleophilicity which adjusts the coordination shell of a metal like an organic acid (beta-diketone or close relationship derivative (allied derivatives)), carrying out a solvation, or adding. Selection of the compound of a precursor and its

solvent is the most important process in the approach which uses the precursive solution for thin film formation. The most important points that should be taken into consideration are the removal of the organic substance from the thin film influence and deposited which an operation of a solvent, reaction temperature, and it exerts [whether the stoichiometric number of the various elements in a solution be suitable, and] on homogeneity with a molecular level about the chemical formula with which it be required whether the property of the class of initial matter and a mixed metal kind (mixed-metal species) should be formed, and crystallization temperature. By the approach only by the alkoxide, the alkoxide containing each element of a desired compound is selected as the first process, and one solution containing a required metal cation is compounded. Generally, the solution consists of a metal alkoxide $[M(OR)_x]$ which dissolved in the alcoholic solvent. If water is added to an alkoxide solution, hydrolysis will take place, then a condensation reaction and formation of network structure will take place, and it will become the structure which the gel of a polymer finally followed. Although various alkoxides were compounded and it has been used for thin film formation, what has low solubility, what has difficult preparation, and the thing which is not stability with time are also in a metal alkoxide. Hydrolysis and condensation of most metal alkoxides are carried out, and they react sensitively. Occasionally it is impossible to use an alkoxide exclusively to the solution of multicomponent nature, and it needs a substitute precursor. The ceramic by which most was improved is the ingredient of the multicomponent nature which has two or more kinds of cations in a grid. Since an alkoxide precursor is mixed by the solution with a molecular level, high homogeneity is required. However, the main technical problems in preparation of a homogeneous multicomponent nature solution are that hydrolysis of each metal alkoxide differs from the rate of condensation. Consequently, phase separation may occur during hydrolysis or heat treatment. Phase separation raises crystallization temperature and generates the crystal phase which is not a request. So, it is necessary to prepare the homogeneous high solution from which the cation of a different type in a solution is distributed over homogeneity on an atomic scale in between a M-O-M' bridge. Therefore, an initial solution must be processed so that association may break out among various alkoxide precursors first before gelation. Although especially the difficult point of the approach in the approach only by the alkoxide is related with the alkoxide of fusibility, it is distinguishing the stoichiometric number between whether the mixed metal kind's (mixed-metal species's) having been formed and a metal. formation of the metal kind with which the solubility of the metal alkoxide under other metal alkoxide existence was not necessarily mixed -- getting it blocked -- since homogeneity in a molecular level is not meant, it is the decision criterion which treatment takes cautions. For example, no reaction occurs by bismuth 2-methoxy ethoxide and titanium 2-methoxy ethoxide in spite of preparation of a homogeneous solution (IR and ¹HNMR verification). In the compound which contains a bismuth as one element, selection of a precursor poses a problem for reactant lack of a bismuth alkoxide. It is known that a reaction is not shown to various metal alkoxides containing a bismuth alkoxide, $Bi(OR)_3$ R=Et, iPr, ** niobium, a tantalum, titanium, and lead.

[0034] According to the approach using an alkoxide salt, many of these technical problems that the approach only by the alkoxide has are conquerable. Fundamentally, although the word "salt" in the process to indicate is mentioned about carboxylate, it contains not only this but a nitrate, a sulfate, a carbonate, a chloride, and a hydroxide. An alkoxide and carboxylate are positioned by the group of a metaled organic derivative who has a metal-oxygen-carbon to carbon bond. Since a salt can be selected as a precursor instead of an alkoxide to some elements of a desired compound, according to the approach using an alkoxide salt, many of technical problems which the approach only using an alkoxide has are conquerable. For most metals, metal carboxylate with the ligand of the die length of whenever [middle] is a desirable precursor compound. a carboxylate anion (general chemical formula $RCOO^-$) -- the ligand of variability -- it is -- (1) -- it only exists as an opposite anion, or what (2) metals are combined for with (a) single seat, (b) chelation, or (c) bridging method is possible. A variety of available groups (for example, R may be H, alkyl, an allyl compound, perfluoro-alkyl, etc.) strengthen the variability of the ligand of carboxylate greatly. Metal carboxylate has the important description which forms association between metals. Metal acetate or 2-ethylhexanoic acid precursor acts on most metals. They act as a source of an active metal oxide, and participate in a reaction with a metal alkoxide. The acetate of bivalence and a trivalent metal shows high reactivity to a metal alkoxide, and is often easily incorporated by the mixed metal kind under a quiet condition. For example, magnesium, cadmium, barium, strontium, and leaden acetate are separated and incorporated within a mixed metal kind at a room temperature. Selection of a solvent is important also in the approach which uses an alkoxide salt. A solvent can do various effects. A solvent can generate and/or stabilize intermediate field (intermediates), and can perform preparation or an alteration of a reaction by it. Existence of alcohol is useful to formation of a reaction kind (reactive species). I hear that the by-product of

a reaction is non-reactivity comparatively compared with H₂O which is a by-product in the approach which uses only an alkoxide, and it has the main advantages of the approach using alkoxide-carboxylate. In all alkoxide acetate, a carboxylate ligand is in the location of a bridging and a different metal is connected. Generally alkoxide acetate shows fusibility higher than a mere alkoxide especially to manager of a youth hostel alcohol. Most metal alkoxides react to hydrolysis and condensation very sensitively. These must be stabilized in order to avoid precipitate. These reactions are controlled by the metal alkoxide and addition of the complexing agent which reacts with a molecular level, and the precursor by the new molecule which has structure, different reactivity, and different functionality is generated. The carboxylic acid and beta-diketone (mainly acetylacetone) like an acetic acid act as a ligand of the nucleophilicity which it hydroxylated, and are useful to control of the hydrolysis rate by decreasing the functionality of a precursor. The alkoxide and carboxylate under alcohol and carboxylic-acid existence react, and form the smallest possible condensation. By this condensation, a metal can obtain the most usual coordination number, therefore hydrolysis becomes difficulty more. It has the property to which the nucleophilicity (nuclearity) of floc is made to increase in order that carboxylate may act as a ligand which supplies assembling and OKISO, and on the other hand, since diketone is a chelate ligand, it has the property to decrease oligomer formation. The general process of the film formation approach by this invention is shown in drawing 1. The process a which is the first process is selection of a precursor compound and a solvent. In the thin film formation by the chemical technique using a precursive solution, selection of a precursor compound and a solvent is an important process. The retention period of the precursor to each metal must be long. The selected precursor must have high fusibility within the selected solvent. Moreover, various solvents must be congenial when mixed. Since the precursive solution finally obtained has a comparatively long retention period, it can be prepared so much beforehand and can be used if needed. Each process in the approach by the alkoxide salt is shown below.

[0035] 1. Selection of metal alkoxide or carboxylate used as initial precursor.

[0036] A precursor must be the thing which is contained in the matter and which made comparatively small the organic substance group who forms a ligand with the metal which finally serves as a thin film. By this, the amount of the organic material which must be evaporated was made into min, therefore pore in the film and size of other detailed defects were made into the minimum. Moreover, since the polarity is usually very large, the metal carboxylate of a short chain has high water solubility. Therefore, even if hydrolysis water is added to a solution, it does not dissociate. However, if a polarity is high, it also has the insoluble property in the solution with the high boiling point like a xylene or 2-methoxyethanol. On the other hand, generally all long-chain metal carboxylate like neodecanate or 2-ethylhexanoic acid is meltable to one of 2-methoxyethanol and the xylenes. However, these are insoluble to water. Thus, if a substantial quantity of metal neodecanate or metal 2-ethyl hexanate exists, hydrolysis water and the gel of an alkoxide will dissociate around the waterdrop generated when hydrolysis is performed. Moreover, since a long-chain ingredient contains a lot of organic materials, it cannot form the outstanding film. Therefore, metal carboxylate with the ligand of the die length (the carbon number with which it is combined in the chain is ten or less about) of whenever [middle] is suitable with preparation and quality thin film formation of a retention period of a long precursive solution. It is desirable that it is metal carboxylate in which metal carboxylate has the ligand of the chain of die length of whenever [middle] like metal acetate metallurgy group 2-ethyl hexanate. These are applicable to most metals. Instead, a nitrate, a lead sulfate, a carbonate, a chloride, and a hydroxide can also be selected as a precursor.

[0037] 2. A carboxylic acid can be selected as a solvent of metal carboxylate. The boiling point of a solvent is higher than 100 degrees C, and it is desirable that it is within the limits of 100 to 250 degree C. The suitable solvents to an alkoxide salt precursive solution are alcohol, aromatic hydrocarbon, a ketone, ester, the ether, and alkanolamine. It is possible to use for optimization of the solubility and viscosity for obtaining quality coating combining one kind of solvent or two or more solvents.

[0038] At Process b, each precursor is dissolved in the selected solvent, then these solutions are mixed, and, finally a homogeneous solution is obtained. At Process c, the hydrolysis and the polycondensation of a solution which were finally acquired are performed and this last solution is stabilized. This is usually processed by the carboxylic acid, beta-diketone, alcoholysis, and/or hydrolysis. A substrate is made to deposit a precursive solution at Process d. The film can be formed from a precursive solution using spin, a DIP, or a spray technique. Generally an alcoholic solution can dip all the metal substrates that have a thin oxide layer, an oxide substrate, or a semi-conductor substrate in a front face. Almost all the substrates that support a thin film, and are compatible with a film ingredient, and can be equal to processing can be used. Here, the thin film was formed by the spin coating technique. A spin coating technique is the deposition

approach learned well, and is the approach of installing a precursor on a wafer, rotating a wafer and distributing a precursor over homogeneity all over a wafer. In order to control thickness, it is necessary to optimize a spin rate and the viscosity of a solution. Preferably, a spin rate is good for 5 seconds to 120 seconds to rotate a wafer within the limits of 1000rpm to 7000rpm. The film formed on the substrate at Process d is wet film. At Process e, in order to remove an organic inclusion, the film is baked. After coating processing (process d), a wafer is moved on a hot plate and baking is carried out there. Instead, when control of ambient conditions is desired, baking may be performed using oven. Preferably, baking is performed in the time amount for 1 to 15 minutes, and a 150 to 350 degree C temperature requirement. A desiccation process may be set as arbitration between coating and the process of baking. Preferably, desiccation is performed in a 150 to 200 degree C temperature requirement. It carries out by repeating spin, desiccation, and the process d and e of baking, i.e., processes, until desired thickness is obtained, if desired thickness is not obtained by one coating. At Process f, the last layer performs membranous annealing within a diffusion furnace or a high-speed thermal annealing system, coating and after baking is carried out. Annealing is preferably performed at various time amount and various temperature in the oxygen ambient atmosphere of various flow rates. The crystal film which has a different gestalt can be obtained depending on the class and art of a substrate. The most general product is the polycrystal film without a specific crystal stacking tendency. Even if the polycrystal film usually uses the type of which substrate among single crystal substrates with large polycrystal nature substrate, amorphous substrate, and grid mismatching, it is obtained. The film by which texture orientation was carried out can obtain under some special conditions. First, when using a single crystal substrate with fairly big grid mismatching, the film which grows all over a front face has a desirable advanced stacking tendency. Instead, if small dc (direct current) bias electric field are impressed along a substrate front face during the annealing processing after deposition, the film with a suitable stacking tendency can be grown up. The film in which annealing was carried out by the high-speed thermal annealing process also shows a suitable stacking tendency depending on conditions. When the small single crystal substrate of grid mismatching is used, the epitaxial film can be formed in a ferroelectricity system.

[0039] (Operation gestalt 1) As mentioned above, $2\text{OSrBi}_2\text{Ta}_9$ film was formed by the chemical precursive solution technique using the solution preparation technique under a room temperature. In order to produce $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, 2-ethylhexanoic acid bismuth, strontium acetate, and tantalum ethoxide were selected as a precursor, and an acetic acid, 2-ethylhexanoic acid, and 2-methoxyethanol were selected as a solvent. The selected precursor had high fusibility in the solvent which corresponds under external world room temperature conditions. 2-ethylhexanoic acid bismuth dissolved in 2-ethylhexanoic acid, strontium acetate dissolved in the acetic acid, and the tantalum ethoxide solution was formed into the 2-methoxyethanol solution. In consideration of loss of the bismuth under processing, the bismuth was added superfluously. The best result was obtained when a bismuth was added to an excess 30%. Then, the variety solution was mixed. The last solution was stable and transparent. The viscosity and surface tension of a solution were controlled by changing the content of 2-methoxyethanol. This operation gestalt performed membranous annealing in the 600 to 750 degree C temperature requirement in the oxygen ambient atmosphere. The X diffraction pattern of the film of this operation gestalt is shown in drawing 2. It turned out that this film is crystallized good at 650 degrees C also excluding pyrochlore and a secondary phase (secondary phase). It turned out that the reinforcement and sharpness of a peak of an X diffraction pattern increase as annealing temperature rose. This shows increase of the magnitude of crystal grain, and degree of crystallinity. Drawing 3 is the atomic force microscope photograph of the film by which annealing was carried out at 750 degrees C. This film shows the dense fine structure without a crack or a defect. The electrical property was acquired about the film in a metal-ferroelectricity film-metal (MFM) configuration. The MFM capacitor was formed by making a platinum electrode deposit on a membranous up front face through a mask by sputtering. The lower platinum electrode was installed by etching the film. The dielectric constant of the film by which annealing was carried out at 750 degrees C was 330 on the frequency of 100kHz. Drawing 4 is drawing showing the P-E hysteresis loop in the film by which annealing was carried out at 750 degrees C. The remanence value ($2P_r$) of $2\text{OSrBi}_2\text{Ta}_9$ thin film was 17.2microC/cm^2 , and the coercive electric field values were 23 kV/cm . As shown in drawing 5, this film showed good switching-proof nature under the switching cycle which impressed the load of the amphipathy to at least 10^{10} times.

[0040] (Operation gestalt 2) In formation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-xBi}_3\text{TiTaO}_9$ thin film, 2-ethylhexanoic acid bismuth, strontium acetate, titanate-acid isopropyl, and tantalum ethoxide were selected as a precursor, and an acetic acid, 2-ethylhexanoic acid, and 2-methoxyethanol were selected as a solvent (1-x). The selected precursor had high fusibility in the solvent which corresponds under an external world room temperature. 2-

ethylhexanoic acid bismuth dissolved in 2-ethylhexanoic acid, strontium acetate dissolved in the acetic acid, and the solution containing tantalum ethoxide and titanate-acid isopropyl was formed into the 2-methoxyethanol solution. In consideration of loss of the bismuth under processing, the bismuth was added superfluously. Then, the variety solution was mixed. The last solution was stable and transparent. The viscosity and surface tension of a solution were controlled by changing the content of 2-methoxyethanol. This operation gestalt performed annealing of the film of compound $0.7\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-}0.3\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ in the 600 to 750 degree C temperature requirement in the oxygen ambient atmosphere. The X diffraction pattern of the film of this operation gestalt is shown in drawing 6 . It turned out that this film is crystallized good at 600 degrees C also excluding pyrochlore and a secondary phase. It turned out that the reinforcement and sharpness of a peak of an X diffraction pattern increase as annealing temperature rose. This shows increase of the magnitude of crystal grain, and degree of crystallinity. Drawing 7 is the atomic force microscope photograph of the film by which annealing was carried out at 750 degrees C. This film shows the dense fine structure without a crack or a defect. It turned out that the magnitude of crystal grain has improved considerably under the same conditions as compared with $2\text{OSrBi}_2\text{Ta}_9$ film (drawing 3) by which annealing was carried out. The electrical property was acquired about the film in a metal-ferroelectricity film-metal (MFM) configuration. The MFM capacitor was produced by making a platinum electrode deposit on a membranous up front face through a mask by sputtering. The lower platinum electrode was installed by etching the film. The dielectric constant of the film by which annealing was carried out at 750 degrees C was 200 on the frequency of 100kHz. Drawing 8 is drawing showing the P-E hysteresis loop in the film by which annealing was carried out at 750 degrees C. 0.7SrBi_2 , the remanence value ($2P_r$) value of $2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-}0.3\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ thin film was 27.8microC/cm^2 , and the coercive electric field values were 68 kV/cm. Moreover, the strong dielectric characteristics considerably improved as compared with $2\text{OSrBi}_2\text{Ta}_9$ film also showed the film of this operation gestalt by which annealing was carried out at 650 degrees C (Table 1). Processing at low temperature is desired so that it may be useful to choosing the suitable barrier layer of a memory device. It turns out that $2P_r$ value was considerably improved about the solid solution (Table 1). As shown in drawing 9 , this film showed good switching-proof nature under the switching cycle which impressed the load of the amphipathy to at least 1010 times.

[0041] (Operation gestalt 3) In formation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-}x\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ thin film, 2-ethylhexanoic acid bismuth, strontium acetate, titanate-acid isopropyl, tantalum ethoxide, and niobium ethoxide were selected as a precursor, and an acetic acid, 2-ethylhexanoic acid, and 2-methoxyethanol were selected as a solvent (1-x). The selected precursor had high fusibility in the solvent which corresponds under an external world room temperature. 2-ethylhexanoic acid bismuth dissolved in 2-ethylhexanoic acid, strontium acetate dissolved in the acetic acid, and the solution containing niobium ethoxide, tantalum ethoxide, and titanate-acid isopropyl was formed into the 2-methoxyethanol solution. In consideration of loss of the bismuth under processing, the bismuth was added superfluously. Then, the variety solution was mixed. The last solution was stable and transparent. The viscosity and surface tension of a solution were controlled by changing the content of 2-methoxyethanol. This operation gestalt performed annealing of the film of compound $0.8\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-}0.2\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ in the 600 to 750 degree C temperature requirement in the oxygen ambient atmosphere. The X diffraction pattern of the film of this operation gestalt is shown in drawing 10 . It turned out that this film is crystallized good at 600 degrees C also excluding pyrochlore and a secondary phase. It turned out that the reinforcement and sharpness of a peak of an X diffraction pattern increase as annealing temperature rose. This shows increase of the magnitude of crystal grain, and degree of crystallinity. Drawing 11 is the atomic force microscope photograph of the film by which annealing was carried out at 750 degrees C. This film shows the dense fine structure without a crack or a defect. It turned out that the magnitude of crystal grain has improved considerably under the same conditions as compared with $2\text{OSrBi}_2\text{Ta}_9$ film (drawing 3) by which annealing was carried out. The electrical property was acquired about the film in a metal-ferroelectricity film-metal (MFM) configuration. The MFM capacitor was produced by making a platinum electrode deposit on a membranous up front face through a mask by sputtering. The lower platinum electrode was installed by etching the film. The dielectric constant of the film by which annealing was carried out at 750 degrees C was 200 on the frequency of 100kHz. Drawing 12 is drawing showing the P-E hysteresis loop in the film by which annealing was carried out at 750 degrees C. 0.8SrBi_2 , the remanence value ($2P_r$) of $2\text{Ta}_2\text{O}_9\text{-}0.2\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ thin film was 26.9microC/cm^2 , and the coercive electric field values were 68 kV/cm. Moreover, the strong dielectric characteristics considerably improved as compared with $2\text{OSrBi}_2\text{Ta}_9$ film also showed the film of this operation gestalt by which annealing was carried out at 650 degrees C (Table 1). It turned out that $2P_r$ value has improved very much in the solid solution (Table 1). As shown in drawing 13 , this film showed good switching-proof nature under the switching cycle which

impressed the load of the amphotericity to at least 1010 times. The experimental result of the above-mentioned operation gestalten 1-3 is shown in degree table. Thereby, it turns out that strong dielectric characteristics have been improved.

[0042]

[Table 1]

新しい固溶体材料の SBT との比較による改良された分析

温度 (°C)	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ , 薄膜 2 P, (μC/cm ²)	0.7SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ -0.3Bi ₂ TiTaO ₉ , 薄膜 2 P, (μC/cm ²)	0.8SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ -0.2Bi ₂ TiNbO ₉ , 薄膜 2 P, (μC/cm ²)
650 °C	4.4	12.4	12.1
750 °C	17.2	27.8	26.9

[0043]

[Effect of the Invention] According to this invention, the approach of producing the solid solution of the stratified perovskite ingredient especially used as non-volatile random access memory and a thin film used for an accumulation electronic device can be offered. In this invention, by using an alkoxide salt precursive solution, it becomes mixable [the precursive solution in a room temperature] with, and processing at the lower temperature of the completed device is attained. Furthermore, it becomes producible at the room temperature of SBT, SrBi(1-x)2Ta2O9-xBi3TiTaO9, and (1-x) SrBi2Ta2O9-xBi3TiNbO9. at the annealing temperature after the low deposition of 650 degrees C, pyrochlore is not contained by this invention -- high - the chemical precursive solution preparation technique in the room temperature developed in order to form the **** crystal film is offered.

[Translation done.]

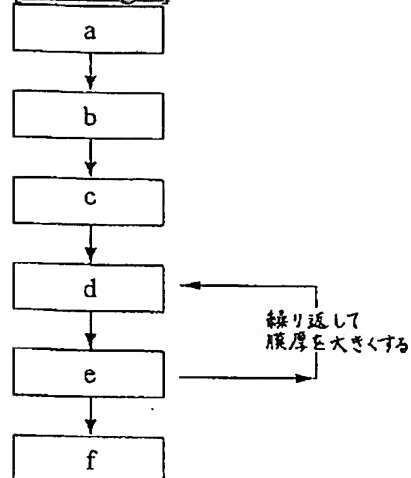
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

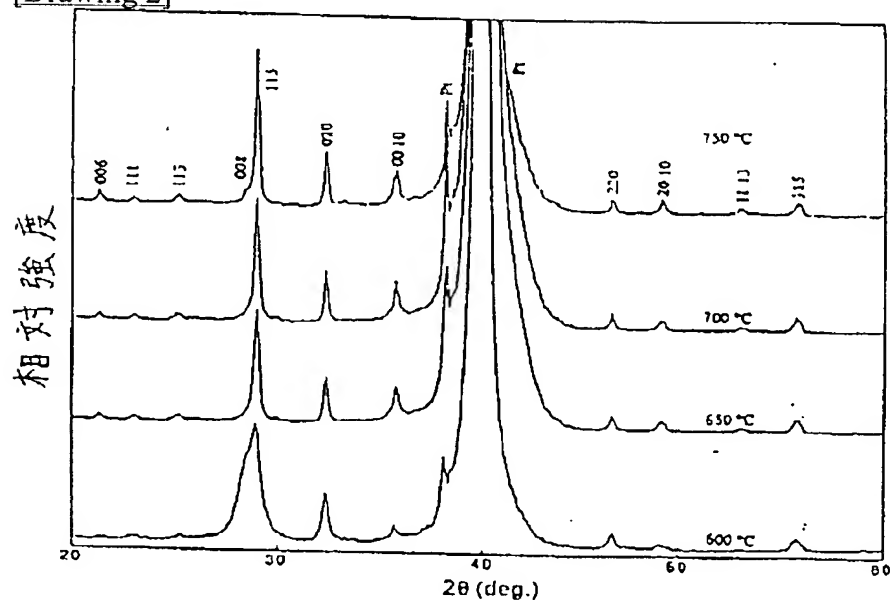
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

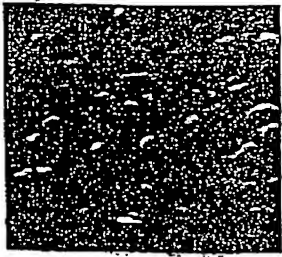
[Drawing 1]



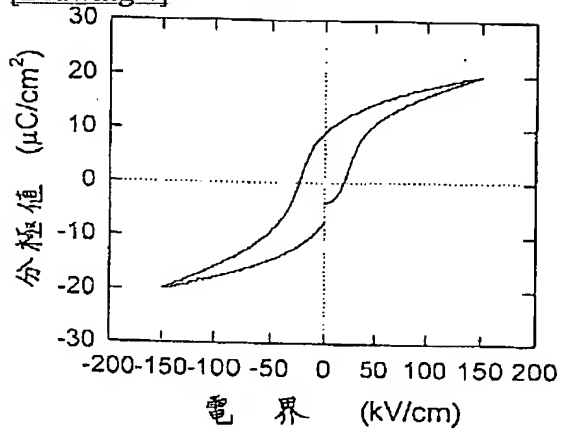
[Drawing 2]



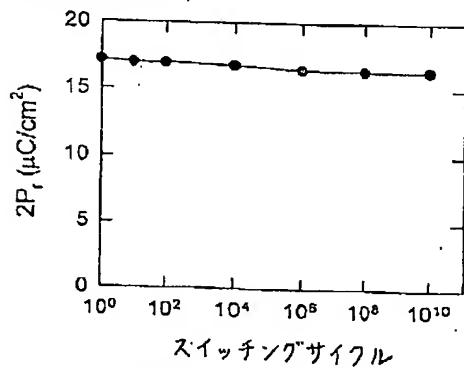
[Drawing 3]



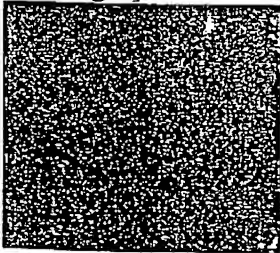
[Drawing 4]



[Drawing 5]

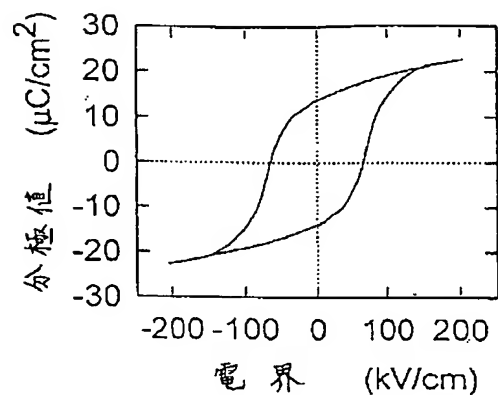


[Drawing 7]

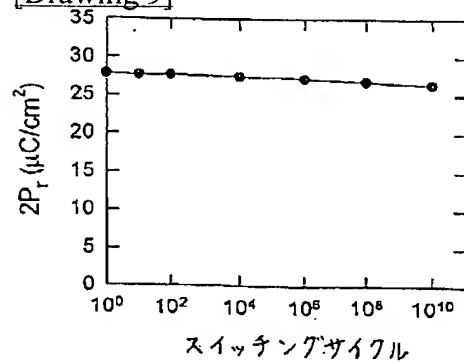


[Drawing 8]

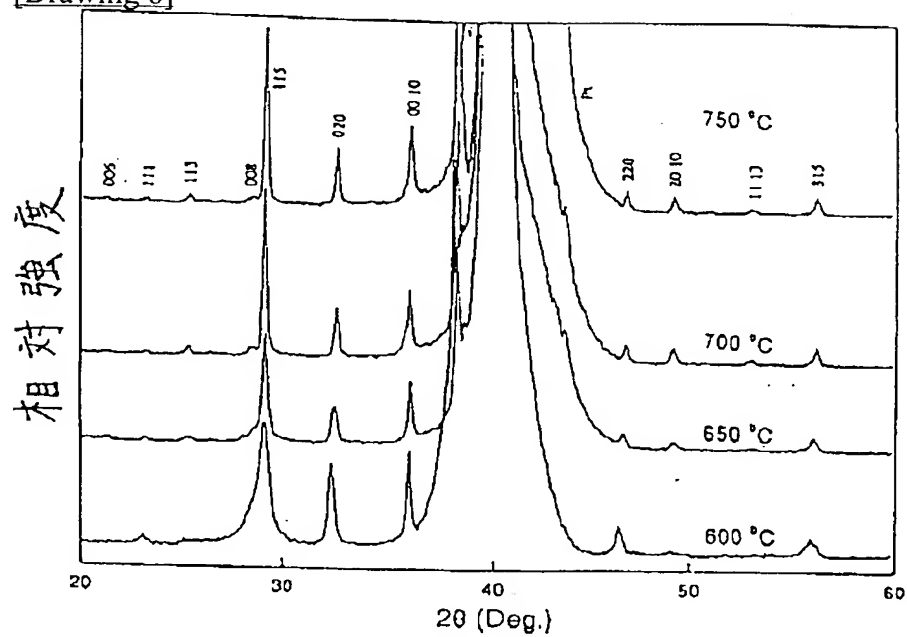
BEST AVAILABLE COPY



[Drawing 9]

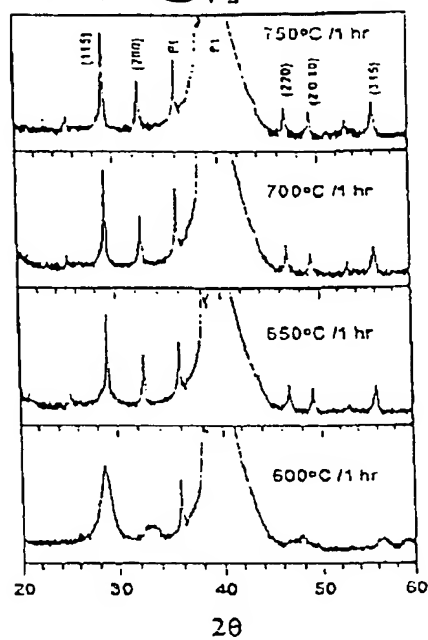


[Drawing 6]

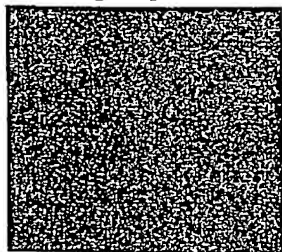


[Drawing 10]

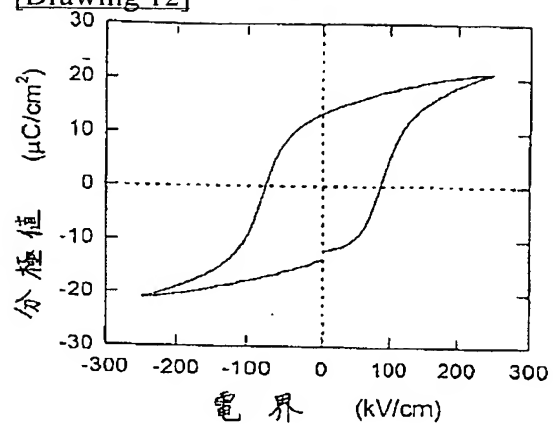
20% 過剰ビスマス



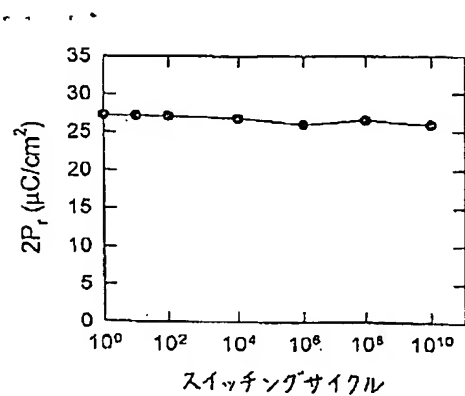
[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Drawing 13]



[Translation done.]